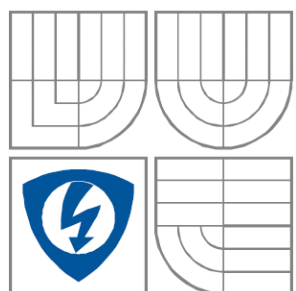


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V  
BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A  
KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ  
FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND  
COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE  
DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

## KLADNÁ ELEKTRODA PRO Ni-Cd AKUMULÁTORY

POSITIVE ELECTRODE FOR Ni-Cd ACCUMULATORS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR  
VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

Jan Navrátil

doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc

BRNO, 2008



# Licenční smlouva poskytovaná k výkonu práva užít školní dílo

uzavřená mezi smluvními stranami:

## 1. Pan/paní

Jméno a příjmení: Jan Navrátil  
Bytem: Brno, Mahenova 22, 602 00  
Narozen/a (datum a místo): 18.4.1986, Brno

(dále jen „autor“)

a

## 2. Vysoké učení technické v Brně

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií  
se sídlem Údolní 244/53, 602 00 Brno  
jejímž jménem jedná na základě písemného pověření děkanem fakulty:  
Ing. Zdenka Rozsívalová  
(dále jen „nabyvatel“)

## Čl. 1

### Specifikace školního díla

1. Předmětem této smlouvy je vysokoškolská kvalifikační práce (VŠKP):

- ☐ disertační práce
- ☐ diplomová práce
- ☒ bakalářská práce
- ☐ jiná práce, jejíž druh je specifikován jako

.....  
(dále jen VŠKP nebo dílo)

Název VŠKP: Kladná elektroda pro Ni-Cd akumulátory  
Vedoucí/ školitel VŠKP: Doc. Ing. Marie Sedlářková, CSc.  
Ústav: Ústav elektrotechnologie  
Datum obhajoby VŠKP: .....

VŠKP odevzdal autor nabyvateli v:

- ☒ tištěné formě – počet exemplářů 2
- ☒ elektronické formě – počet exemplářů 2

2. Autor prohlašuje, že vytvořil samostatnou vlastní tvůrčí činností dílo shora popsané a specifikované. Autor dále prohlašuje, že při zpracovávání díla se sám nedostal do rozporu s autorským zákonem a předpisy souvisejícími a že je dílo dílem původním.
3. Dílo je chráněno jako dílo dle autorského zákona v platném znění.
4. Autor potvrzuje, že listinná a elektronická verze díla je identická.

## **Článek 2**

### **Udělení licenčního oprávnění**

1. Autor touto smlouvou poskytuje nabyvateli oprávnění (licenci) k výkonu práva uvedené dílo nevýdělečně užít, archivovat a zpřístupnit ke studijním, výukovým a výzkumným účelům včetně pořizování výpisů, opisů a rozmnoženin.
2. Licence je poskytována celosvětově, pro celou dobu trvání autorských a majetkových práv k dílu.
3. Autor souhlasí se zveřejněním díla v databázi přístupné v mezinárodní síti
  - ☒ ihned po uzavření této smlouvy
  - ☐ 1 rok po uzavření této smlouvy
  - ☐ 3 roky po uzavření této smlouvy
  - ☐ 5 let po uzavření této smlouvy
  - ☐ 10 let po uzavření této smlouvy(z důvodu utajení v něm obsažených informací)
4. Nevýdělečné zveřejňování díla nabyvatelem v souladu s ustanovením § 47b zákona č. 111/ 1998 Sb., v platném znění, nevyžaduje licenci a nabyvatel je k němu povinen a oprávněn ze zákona.

## **Článek 3**

### **Závěrečná ustanovení**

1. Smlouva je sepsána ve třech vyhotoveních s platností originálu, přičemž po jednom vyhotovení obdrží autor a nabyvatel, další vyhotovení je vloženo do VŠKP.
2. Vztahy mezi smluvními stranami vzniklé a neupravené touto smlouvou se řídí autorským zákonem, občanským zákoníkem, vysokoškolským zákonem, zákonem o archivnictví, v platném znění a popř. dalšími právními předpisy.
3. Licenční smlouva byla uzavřena na základě svobodné a pravé vůle smluvních stran, s plným porozuměním jejímu textu i důsledkům, nikoliv v tísní a za nápadně nevýhodných podmínek.
4. Licenční smlouva nabývá platnosti a účinnosti dnem jejího podpisu oběma smluvními stranami.

V Brně dne: 30.5. 2008

.....  
Nabyvatel

.....  
Autor

## **Abstrakt:**

Bakalářská práce se zabývá základními vlastnostmi niklových hmot pro alkalické akumulátory. V praktické části práce je pojednáno o možnostech stabilizace kapacity niklové elektrody v závislosti na počtu vykonaných cyklů. Praktická část je dále věnována měřením různých niklových hmot pomocí cyklické voltametrie. V další části jsou uvedeny měření a vyhodnocení vlivu různě dlouhé doby hydratace nikl-manganových elektrod. Na závěr je jsou proměřeny materiály elektrodových vrstev nanesených elektrodepozicí na niklový plech

## **Abstract:**

Bachelor's thesis is involved in basic properties of nickel materials for alkaline accumulators. Practical part describes the measuring of capacity nickel electrode during galvanostatic cycling. Practical part deals with measuring of nickel hydroxides by cyclic voltammetry. Next practical measuring is about various hydration times of Ni-Mn electrode. At the end is measuring of electrodic layer made by electrodeposition on nickel electrodes.

## **Klíčová slova:**

Ni-Cd akumulátory, hydroxid nikelnatý, cyklická voltametrie, elektrodepozice

## **Keywords:**

Ni-Cd accumulators, nickel hydroxide, cyclic voltametry, electrodeposition

## **Bibliografická citace díla:**

NAVRÁTIL, J. *Kladná elektroda pro Ni-Cd akumulátory – Bakalářská práce.*  
Brno 2008. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Marie Sedlářiková, CSc.  
FEKT VUT v Brně

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že svůj semestrální projekt na téma Měření závislostí kapacity elektrod alkalických akumulátorů jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího semestrálního projektu a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedeného semestrálního projektu dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením tohoto projektu jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne 30. května 2008 ..... podpis autora

## **Poděkování**

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Doc. Ing. Marii Sedlářikové, CSc. a Ing. Jiřímu Vrbickému za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mého bakalářského projektu.

V Brně dne 30. května 2008 ..... podpis autora

**POPISNÝ SOUBOR ZÁVĚREČNÉ PRÁCE**

Autor:	Jan Navrátil
Název závěrečné práce:	Kladná elektroda Ni-Cd akumulátorů
Název závěrečné práce ENG:	Positive electrode for Ni-Cd accumulators
Anotace závěrečné práce:	Práce zahrnuje optimalizaci elektrodové hmoty pro kladnou elektrodu alkalických akumulátorů.
Anotace závěrečné práce ENG:	Work compare optimalization of materials for positive electrode of alkaline accumulators.
Klíčová slova:	Ni- Cd akumulátory, hydroxid nikelnatý, cyklická voltametrie, elektrodepozice.
Klíčová slova ENG:	Ni-Cd accumulators, nicel hydroxide, cyclic voltametry, electrodeposition.
Typ závěrečné práce:	bakalářská práce
Datový formát elektronické verze:	formát pdf
Jazyk závěrečné práce:	český
Přidělovaný titul:	Bc.
Vedoucí závěrečné práce:	doc. Ing. Marie Sedlářiková, CSc.
Škola:	Vysoké učení technické v Brně
Fakulta:	Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií
Ústav:	Ústav elektrotechnologie
Studijní program:	Elektrotechnika, elektronika, komunikační a řídicí technika
Studijní obor:	Mikroelektronika a technologie

## Obsah:

Abstrakt: .....	5
Klíčová slova: .....	5
Bibliografická citace díla: .....	6
Prohlášení.....	6
Poděkování.....	6
Obsah: .....	8
1. Úvod: .....	9
2. Teoretická část práce .....	10
2.1 Chemické zdroje elektrické energie.....	10
2.2 Ni – Cd akumulátory:.....	13
2.3 Měření elektrodových hmot cyklickou voltametrií .....	15
2.4 Nanášení tenkých vrstev elektrodepozicí.....	17
3. Experimentální část .....	18
3.1 Stabilizace článku: .....	18
3.2 Prověřování vlastností niklových hmot pro elektrody .....	21
3.2.1 Beta modifikace Ni(OH) <sub>2</sub> .....	21
3.2.2 Měření elektrodových hmot na bázi Ni-Al.....	22
3.2.3 Měření elektrody na bázi tříprvkové sloučeniny Ni-Ca-Al.....	23
3.2.4 Měření elektrody na bázi dvouprvkové sloučeniny Ni-Mn.....	24
3.3 Vliv doby hydratace Ni-Mn elektrody.....	25
3.4 Elektrodepozice .....	27
3.4.1 Měření vlastností hydroxidu niklu Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	28
3.4.2 Měření různých poměrů hydroxidů niklu a kobaltu .....	30
4. Zhodnocení naměřených výsledků .....	33
5. Závěr .....	34
Použitá literatura .....	35
Seznam obrázků a grafů.....	36
Obrázky:.....	36
Grafy: .....	36



## 1. Úvod:

Elektrické přístroje jsou již v dnešní době nepostradatelnými pomocníky celého lidstva ve všech vědních oborech i v běžném životě, a bez nich si život už ani nelze představit. Vzhledem k neuvěřitelnému rozvoji přenosné spotřební elektroniky a komunikačních technologií nastává potřeba stále dokonalejšího napájení. Při dnešním trendu vše minimalizovat je snahou z nejmenších zdrojů, co do rozměrů, dostat co možná nejvíce elektrické energie.

Elektrickou energii získáváme z neobnovitelných (např. spalováním uhlí, jaderným štěpením) nebo z obnovitelných zdrojů (např. vody, slunečního záření, biomasy či geotermálně).

V této bakalářské práci se zaměřuji na chemické zdroje elektrické energie a konkrétně niklovou elektrodou pro použití v Ni-Cd či Ni-OH akumulátorech. Práce je o optimalizaci elektrických hmot v Ni-Cd akumulátorech a vlivech jejich dopování prvky Co, Mn, Al a Ca.

Kapitola dvě zahrnuje teoretické poznatky v elektrochemické oblasti, věnuje se chemickým zdrojům elektrické energie, hlavně Ni-Cd akumulátorům a jejich měření. Další část práce je věnována samotnému měření niklových elektrod.

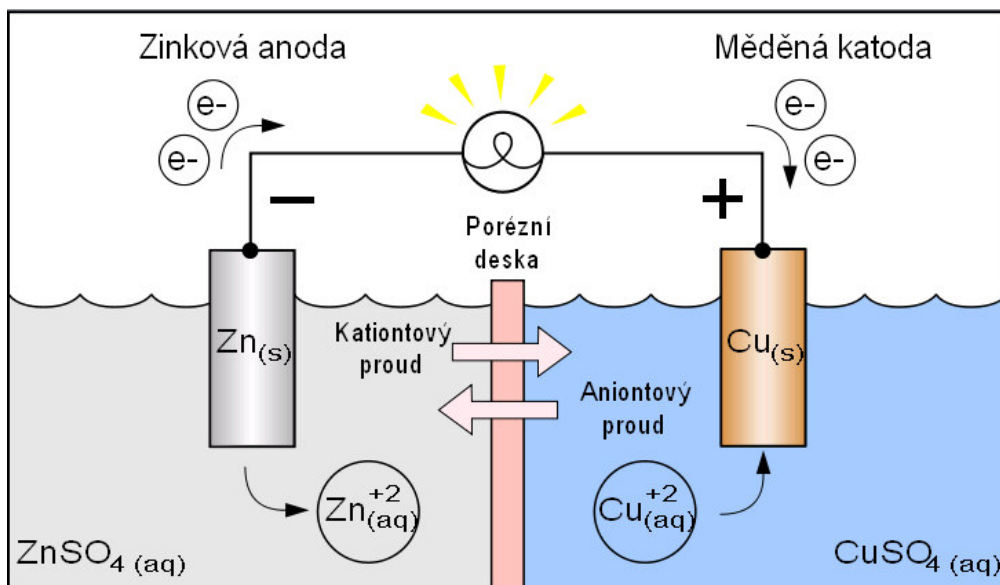
## 2. Teoretická část práce

### 2.1 Chemické zdroje elektrické energie

Rozvoj přírodních věd počátkem předminulého století vedl k praktické realizaci elektrochemických zdrojů s různými systémy elektrod. Nejjednodušším článkem baterie jsou dvě desky z různých kovů vložené do vhodné kapaliny. Prvním galvanickým článkem je Voltův článek, který dosahoval napětí 0,9 V. Několik vodivě spojených článků vytváří baterii. Bylo zkonstruováno mnoho typů článků a baterií. První baterie poskytovaly elektřinu pouze pro výzkumné účely. Značné množství baterií se používalo pro elektrické telegrafy. [6]

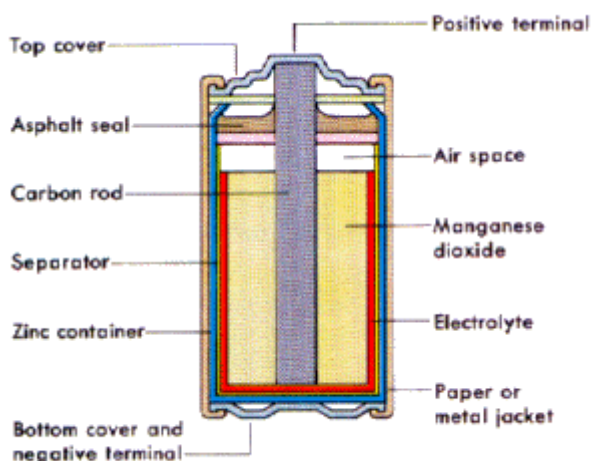
Elektrochemické zdroje proudu můžeme realizovat v širokém spektru velikostí a výkonů, od miniaturních hodinových baterií až po obrovské akumulátory do ponorek. Proto také patří k nejuniverzálnějším zdrojům a najdeme je téměř ve všech oblastech techniky. Pokud probíhají uvnitř článku chemické reakce, protéká článkem elektrický proud a postupně se snižuje elektrická energie uložená v článku, článek se tak vybíjí. Tyto reakce mohou být nevratné, to znamená, že napětí článku se po úplném vybití již nedá obnovit. Těmto druhům článků říkáme primární. Druhý typ článku je sekundární nebo-li akumulátor, u něhož chemická reakce je reakcí vratnou, to znamená, že článek se po vybití dá znova nabít. [9]

Historicky nejstarším používaným zdrojem je primární galvanický článek složený z měděné anody a zinkové katody, které jsou ponořeny v kyselině sírové. Dnes již je k dispozici široká škála chemických článků složených z elektrod z nejrůznějších sloučenin materiálů.



Obr. 1: Galvanický článek [1]

Během 80. let 19. Století navrhl francouzský chemik Georges Leclanché článek, v kterém byla záporná elektroda složená ze zinku a kladná tyčka z uhlíku v nádobce s oxidem manganičitým a uhlíkovými zrníčky. Mezi elektrodami byl roztok chloridu amonného. Článek vytvářel napětí asi 1,45 V. Neobsahoval nebezpečnou kyselinu a brzy se z něho stal oblíbený a dobře přenosný zdroj elektřiny. Můžeme jej považovat za přímý předchůdce dnešních velmi běžných zinkouhlíkových článků, se kterými se setkáváme v podobě standardní tužkových baterií, monočlánků o napětí 1,5V a případně baterií z nich složených, např. plochá baterie - 4,5V. [1]



Obr. 2. Leclanchéův článek [1]

Pokrok znamenala suchá baterie, která vznikla zdokonalením Leclanchéova článku a v níž se místo kapaliny používá rosolovitý maz. Dalším pokrokem byly alkalické a podobné články s dlouhou životností. Primární alkalické články jsou vhodné pro dlouhodobé pomalé vybíjení. Rtuťové články, nejčastěji v knoflíkovém provedení se vyznačují vysokou měrnou energií (Wh/kg), cca 10× větší než u zinkouhlíkových článků. Stříbrooxidové články, které jsou konstruovány obdobně jako rtuťové, ale neobsahují jedovatou rtuť. Také existují lithiové články, které mají vyšší napětí - přibližně 3 V. Jsou ideální pro dlouhodobé napájení elektrických zařízení po dobu až 10 let. Využíváme je například v základních deskách počítačů pro zálohování paměti BIOSu.



*Obr. 3. Knoflíkové baterie [1]*

Narozdíl od primárních článků jsou často využívány akumulátorové články, které pracují také na chemickém principu a lze je opakovaně nabíjet. Nejčastěji používané akumulátory jsou olověné, především v automobilech, dále nikl-kadmiové používané v přístrojích spotřební elektroniky a nejnověji lithium-iontové, díky své vysoké měrné energii používané pro napájení videokamer, notebooků a nových mobilních telefonů. [3]

Dalšími z chemických článků jsou články palivové. Jsou to zdroje, které mění chemickou energii paliva a oxidovadla na elektrický proud. Jako palivo v palivových článcích může být použit např. vodík a kyslík.

## 2.2 Ni – Cd akumulátory:

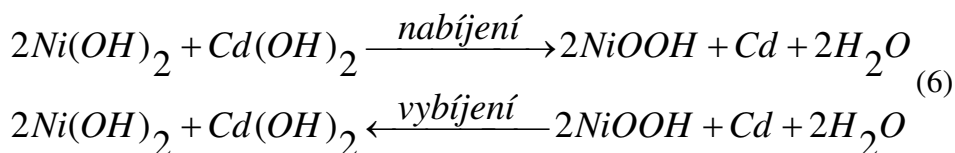
U těchto akumulátorů je elektrolyt vázán v separátoru a elektrodách. Tyto akumulátory jsou používány pro velmi příznivé vlastnosti s ohledem na poměr ceny a hmotnosti ke kapacitě. Tato technologie je sice starší, ale narozdíl od těch nových je prověřená a dobře zvládnutá. Ni-Cd akumulátory jsou nenahraditelným zdrojem energie z důvodu trvanlivosti a spolehlivosti. Ku příkladu olověná baterie se v autě obměňuje zhruba po pěti letech, kdežto Ni-Cd vydrží přes 40 let. Další výhodou těchto akumulátorů je jejich schopnost funkce i v extrémních klimatických podmínkách (do -50C°). Této vlastnosti je využíváno na sibiři, v polárních oblastech a ve vesmíru kde za tak nízkých teplot by nic jiného nefungovalo. [3]

Velký rozmach výroby těchto akumulátorů přímo souvisel s rozvojem výroby různých přenosných tranzistorových přístrojů. V současnosti jsou používány v aplikacích vyžadujících velká proudová zatížení, např. do aut v polárních oblastech. Tyto akumulátory je možné skladovat ve vybitém stavu bez újmy na elektrických vlastnostech v podstatě libovolnou dobu. Nevýhodou je, že obsahují těžké kovy, což má negativní dopad na ekosystém a stěžuje recyklaci. Další nevýhodou je strmý pokles napětí na konci vybíjení.

### Princip:

*vybitý stav:*

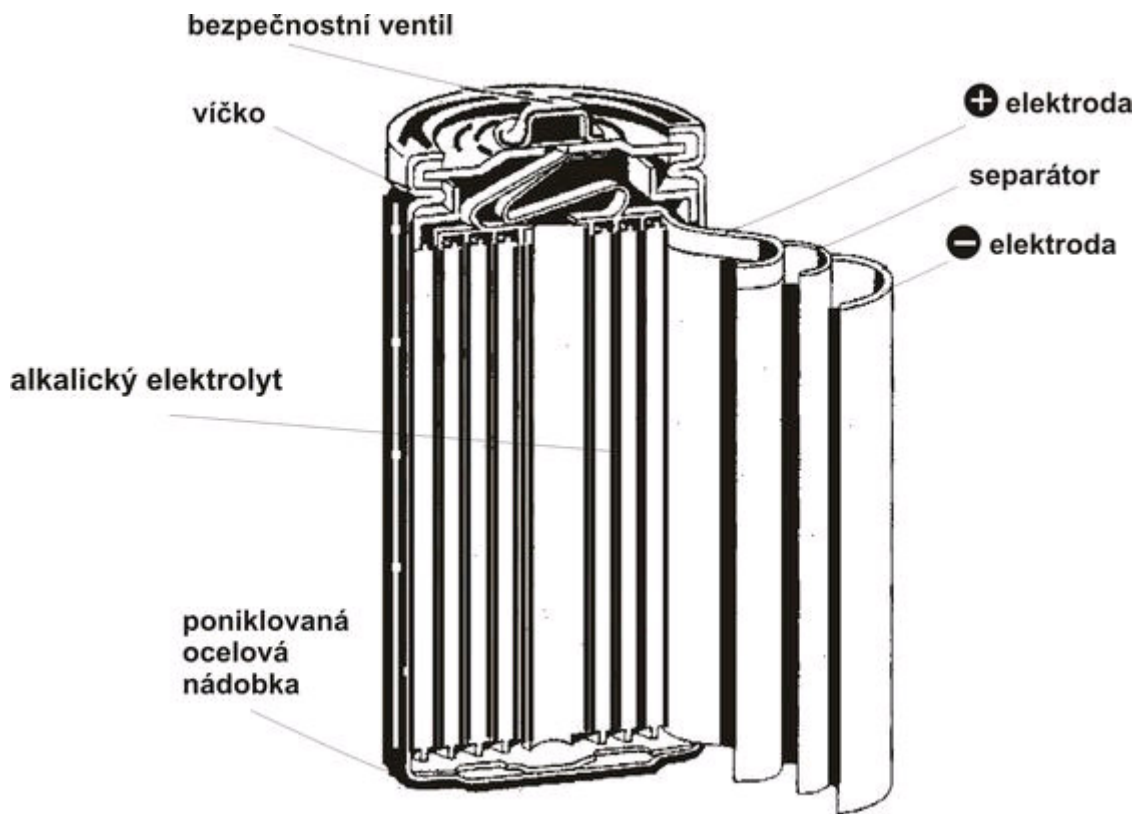
*nabitý stav:*



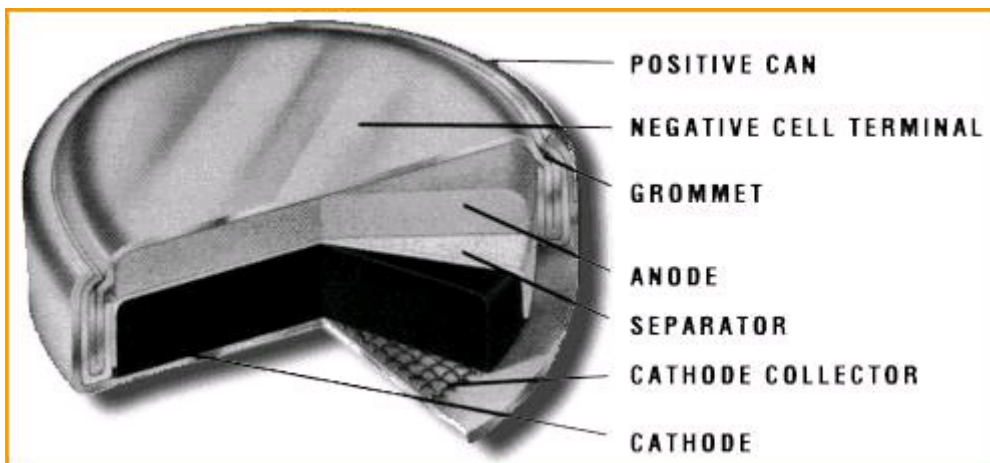
[3]

Oxihydroxid nikelnatý NiOOH se při vybíjení redukuje na Ni(OH)<sub>2</sub> a tak vznikají ionty OH<sup>-</sup>. Ty reagují s kadmiovou elektrodou za vzniku hydroxidu kadmínatého Cd(OH)<sub>2</sub>. Elektrolyt, kterým je vodný roztok KOH, nevstupuje do reakce přímo, ale při vybíjení se malá část iontů OH<sup>-</sup> a H<sup>+</sup> váže na aktivní hmoty. Měrná hmotnost elektrolytu se při vybíjení nepatrně zvyšuje a při nabíjení opět klesá. Lze tedy využít hustoměru na změření stupně nabití podobně jako u olověných akumulátorů. Aby se zabránilo přebíjení tak záporná elektroda při plném nabití anody musí navíc obsahovat nenabitou aktivní hmotu a tedy má větší kapacitu. Standardní rovnovážný

potenciál kladné elektrody je 0,49V a záporné elektrody je skoro dvojnásobný -0,809V. Celý článek má tedy napětí 1,299V, ale v praxi se setkáváme s 1,35V naprázdno. [3]



Obr. 4: Válcový NiCd akumulátor [2]



Obr. 5: Knoflíkový NiCd akumulátor [2]

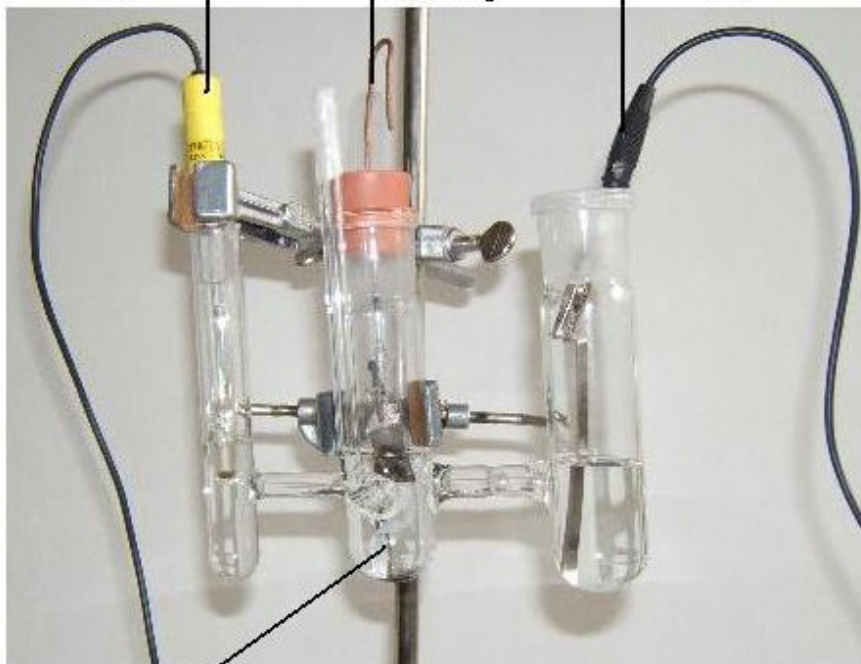
## 2.3 Měření elektrodových hmot cyklickou voltametrií

Cyklická voltametrie patří do skupiny potenciodynamických experimentálních metod. Ty doznaly v posledních desetiletích rychlého rozvoje a velkého rozšíření do laboratorní praxe. Příčinou toho je jednak rychlý rozvoj počítači kontrolovaných experimentálních zařízení s automatizovaným sběrem dat a jednak rozvoj matematického popisu potenciodynamických křivek. V důsledku toho lze v současnosti pomocí těchto technik získat poměrně rychle základní charakteristiky studovaného systému, s ohledem především na mechanismus elektrodového děje a jeho kinetické parametry. Cyklická voltametrie je charakterizována plynulým nárůstem potenciálu pracovní elektrody z jedné mezní hodnoty do druhé a zpět do výchozího bodu. Základními nastavitelnými parametry experimentu jsou meze a rychlost nárůstu potenciálu. Ovlivňovat lze rovněž vlastnosti elektrolytu, především koncentraci aktivní látky a teplotu. Odezvou systému je tzv. polarizační křivka, neboli závislost proudu protékajícího elektrodou na jejím potenciálu. Tato křivka bývá též někdy označována jako elektrochemické spektrum systému. Existují obecně dva mezní případy studovaných systémů. Jedná se o elektrodové děje vratné a nevratné.

U vratných reakcí odpovídá na potenciodynamické polarizační křivce jeden proudový pík. V případě, že jsou si rovnovážné potenciály těchto reakcí blízké, může dojít k jejich překryvu. Každý pík je charakterizován několika základními údaji. Mezi základní charakteristiky patří potenciál ( $E_p$ ) a proud ( $I_p$ ) píku.

Počet píků obecně charakterizuje počet kroků v reakčním mechanismu. Jejich vzájemná provázanost pak umožňuje pomocí variace mezí posuvu potenciálu určit, které reakce si vzájemně odpovídají. Díky snadné kontrole experimentální aparatury osobním počítačem je pak snadné získat o systému v krátkém čase řadu základních informací. [8]

Referenční elektroda (SCE)    Pracovní elektroda  $\text{Ni(OH)}_2$     Protielektroda (sběrná elektroda) Pt



Měřicí cela s roztokem KOH

*Obr. 6: Měřicí cela pro tříelektrodové zapojení*

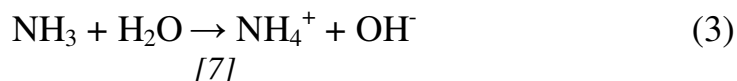
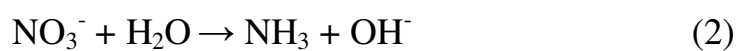


## 2.4 Nanášení tenkých vrstev elektrodpozicí

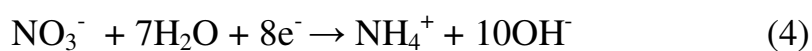
Jedná se o galvanické nanášení tenkých vrstev na kovový materiál. Jde o povrchovou oxidaci elektrody a následnému přechodu na hydroxid nikelnatý. Na povrchu kovu vznikne tak tenká vrstva směsi alfa a beta modifikace  $\text{Ni(OH)}_2$ . Takto vytvořené vrstvy jsou kompaktnější a mají lepší elektrochemickou účinnost. Příklad elektrodpozice pro roztok chloridu niklu lze popsat následující rovnicí. [7],[8]



Hydroxid niklu se na elektrodě z roztoku soli vylučuje pouze za záporného napětí a v pH vyšším než 8. Reakce v roztoku dusičnanu  $\text{Ni(NO}_3)_2$  bez přítomnosti elektrického proudu:



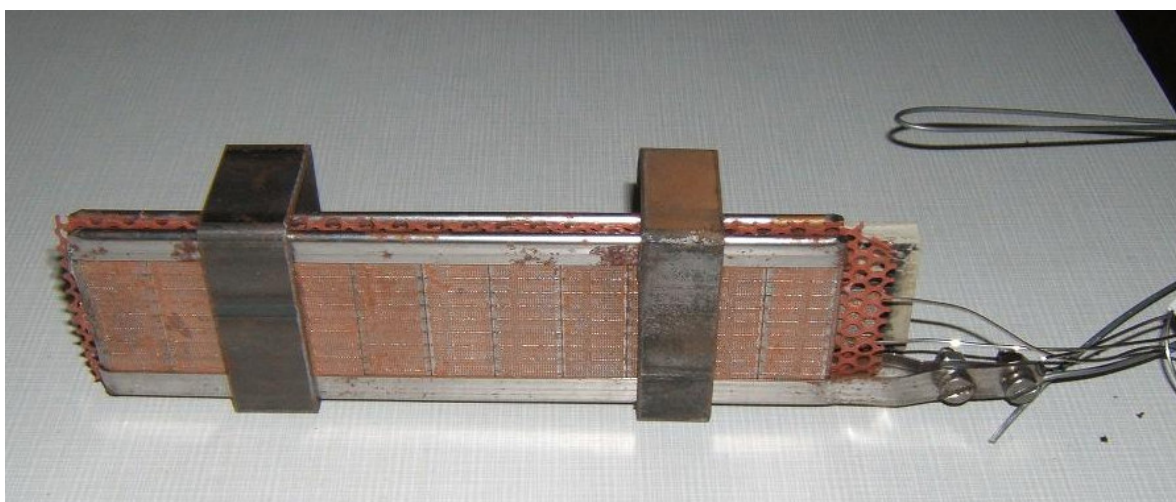
Po připojení do elektrického obvodu se do chemické reakce zapojují elektrony, které reakci urychlí a snáze tak dojde k vyloučení hydroxidu nikelnatého na povrchu elektrody:



### 3. Experimentální část

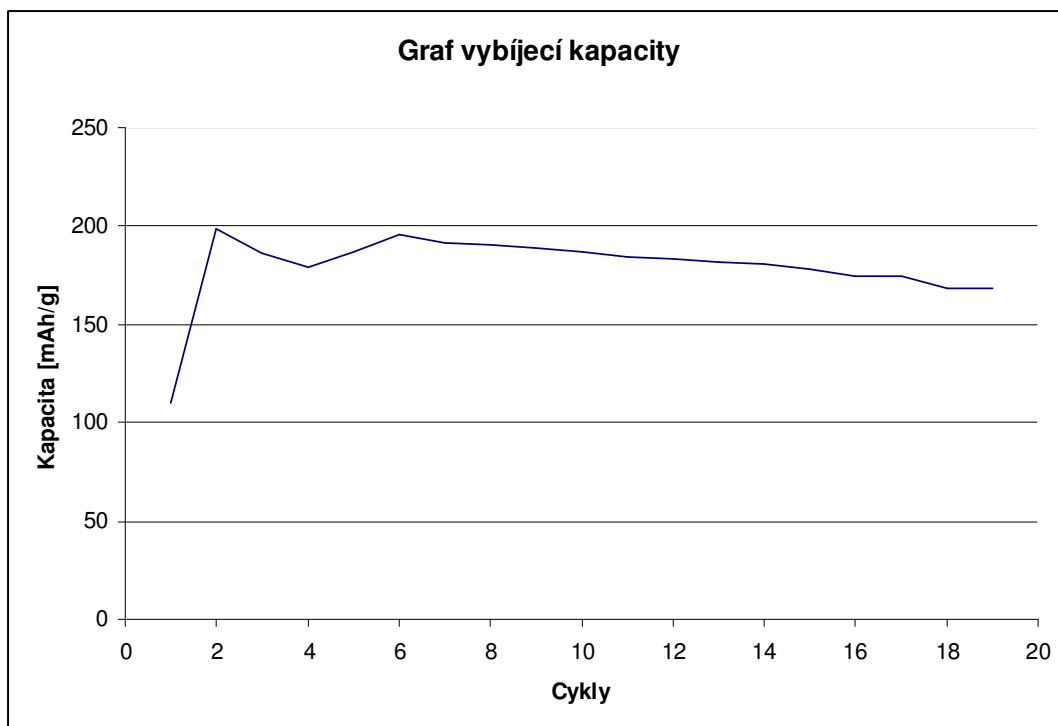
#### 3.1 Stabilizace článku:

V rámci spolupráce s firmou Bochemie a.s. Bohumín jsme prověřovali vícesložkovou elektrodu na bázi niklu s přísadkou dalších dvojmocných kovů, ponořenou v šesti molární KOH. Pomocí automatické univerzální nabíječky BEL2000 od firmy BEL s.r.o. V režimu cyklování jsme zvolili nabíjení a vybíjení proudem 0,1 C. Dle katalogových údajů jsme kapacitu odhadli na 1,2 Ah, ale po vykonání prvních 5 cyklů se ukázalo, že kapacita je vyšší a to 1,5 Ah. Proto jsme nabíjecí a vybíjecí proud zvedli z 0,11A na 0,15A. Během celého měření jsme zaznamenávali průběh napětí na článku.



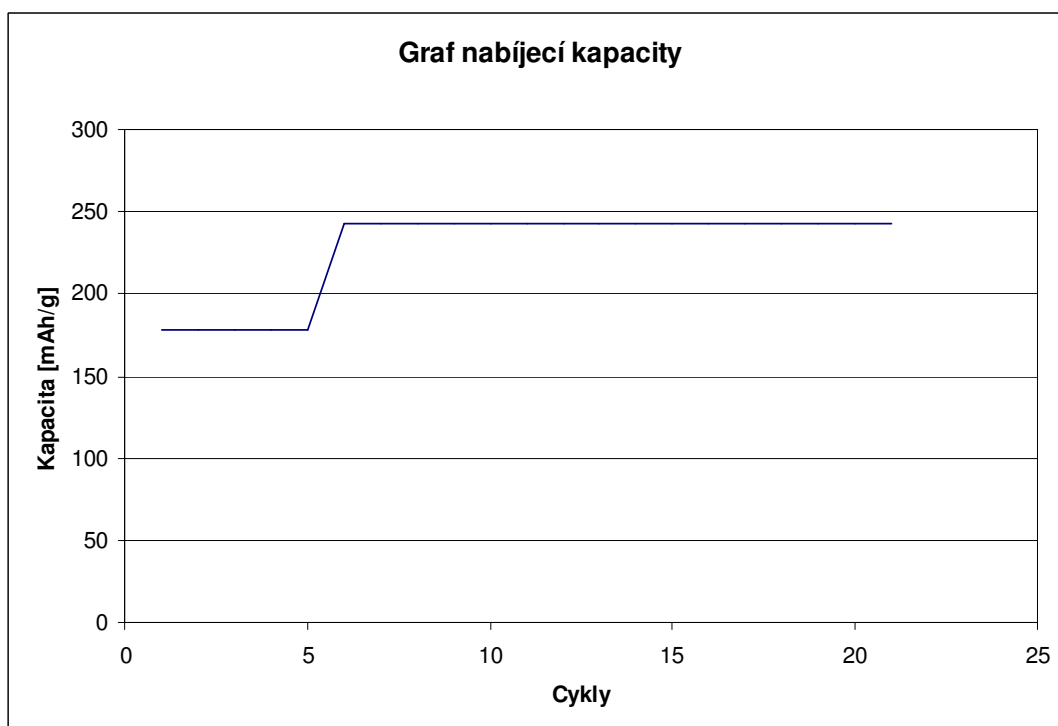
*Obr. 7 Testovaný NiCol-G článek*

Vybíjecí kapacita se během cyklování ustálila na 170mAh/g. Účinnost byla stanovena poměrem nabíjecí a vybíjecí kapacity.

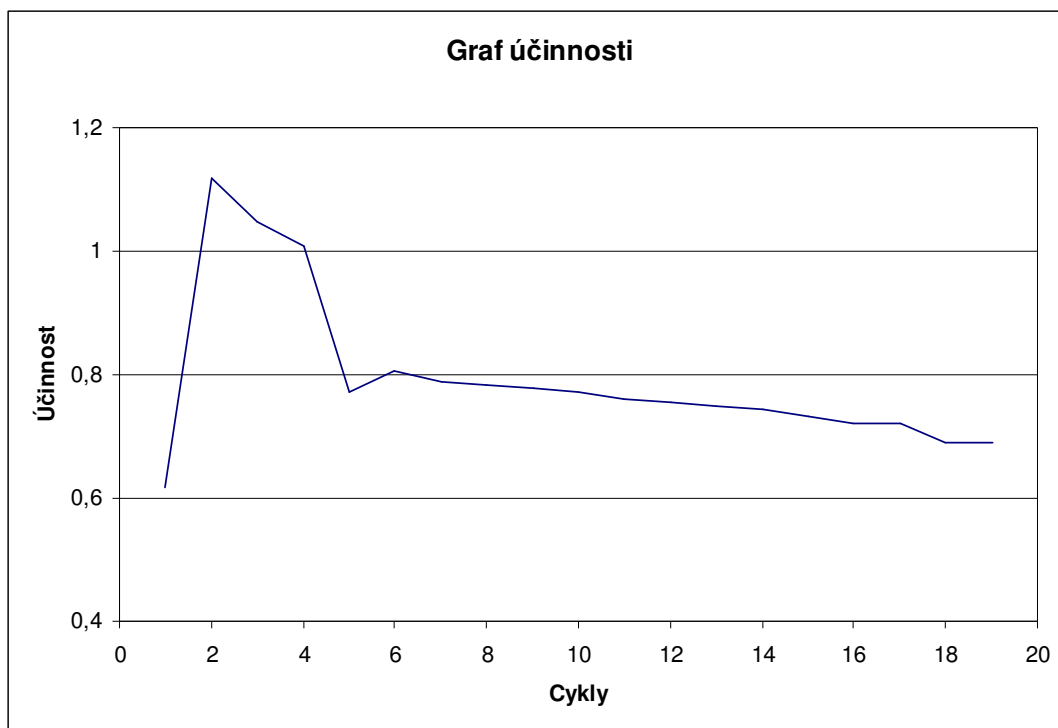


*Graf 1: Graf vybíjecí kapacity v závislosti na počtu vykonaných cyklů*

Nabíjecí kapacita se po prvních 5 cyklech, kdy byl odhad celkové kapacity článku nižší než jeho skutečná hodnota, ustálila na konstantní hodnotu 243 mAh/g.

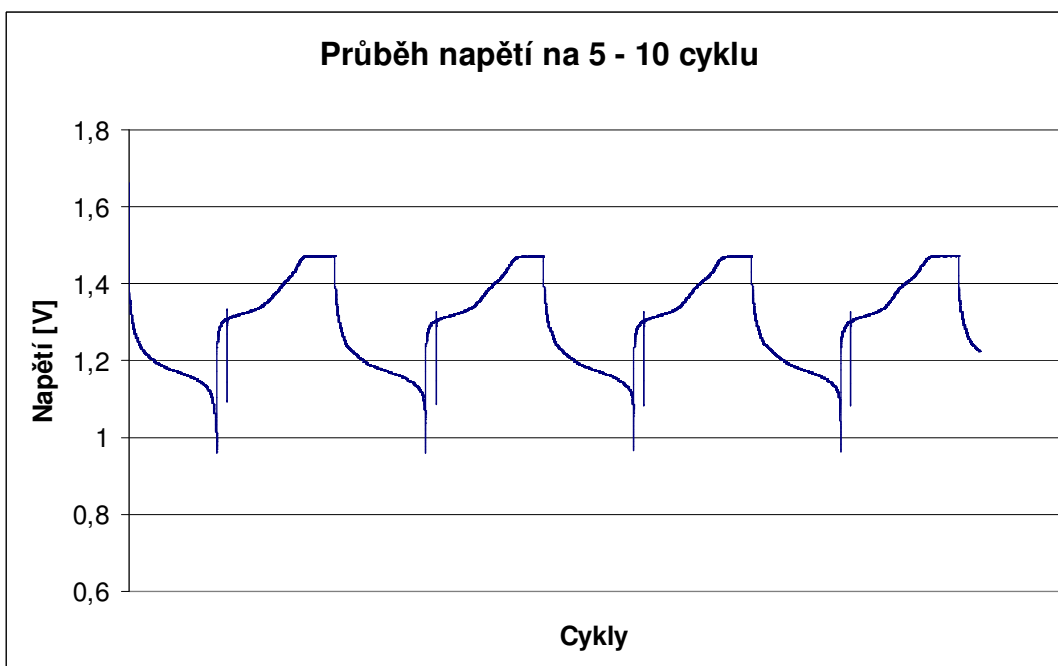


*Graf 2: Graf nabíjecí kapacity v závislosti na počtu vykonaných cyklů*



*Graf 3: Graf účinnosti v závislosti na počtu vykonaných cyklů*

Při prvních několika cyklech vybíjecí kapacita je větší než kapacita nabíjecí, účinnost tedy přesahuje 100%. Lze to vysvětlit tím, že při formování článku ze začátku probíhají nevratné chemické reakce na části materiálu. Tato skutečnost se již po několika cyklech neobjevuje a účinnost se ustaluje na 70%.



*Graf 4: Průběhy napětí pátého až desátého cyklu*

## 3.2 Prověřování vlastností niklových hmot pro elektrody

### 3.2.1 Beta modifikace $\text{Ni}(\text{OH})_2$

Dále byla proměřena cyklickou voltametříí beta modifikace hydroxidu nikelnatého bez pojiva zalisovaná v Ni síťce, pro porovnání chování s jinými vzorky. Vzorek byl v 1 molárním KOH ponořen 1h před měřením. Hmotnost hmoty 0,34g. Scan rate byl nastaven na 0,01V/s, potenciálové okno 0-0,6V. Jako referenční elektroda byla použita kalamelová elektroda (SCE) a jako protielektrodu jsem použil platinu.

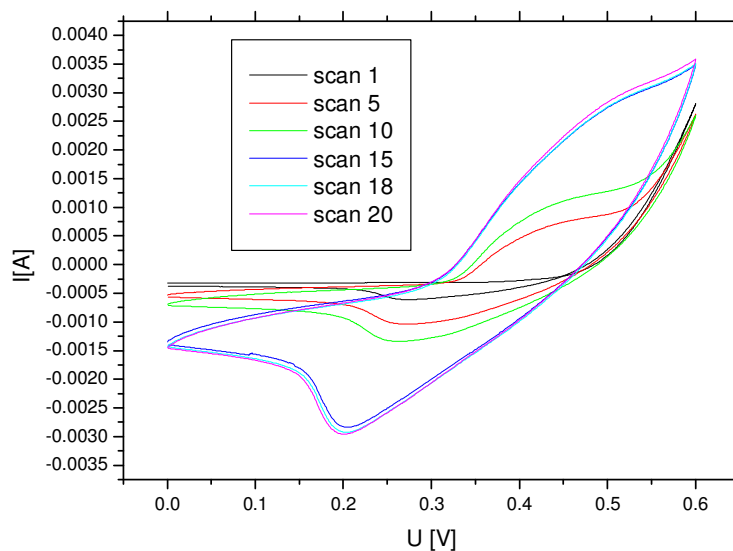
Pozice píku:

2scan: red: 0,285V

Ox: 0,415V

20scan: red: 0,201V

Ox: 0,457V



Graf 5: Cyklická voltametrie pro beta modifikaci  $\text{Ni}(\text{OH})_2$

Beta modifikace vykazovala dle očekávání dobrou stabilitu a zvyšování proudové propustnosti formováním. Podobnou vlastnost vykazovala i většina ostatních materiálů. Po 15. cyklu už beta modifikace dosáhla stability a nedocházelo k dalším změnám kapacity.

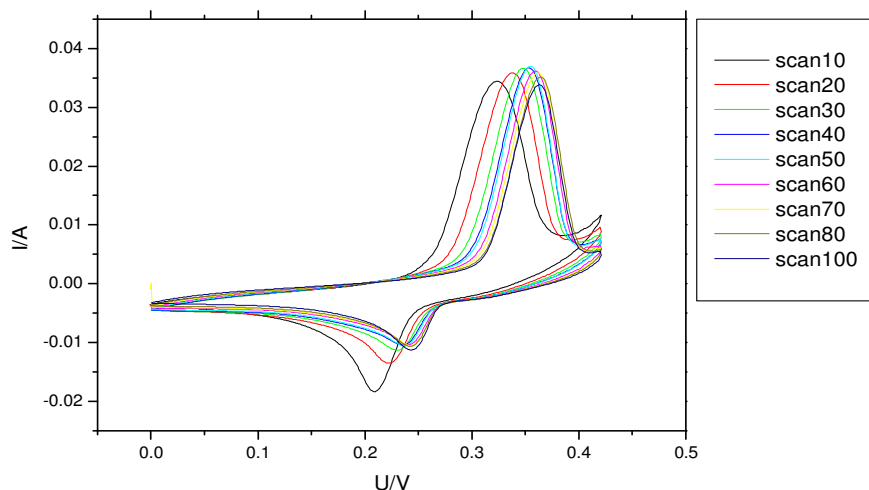
### 3.2.2 Měření elektrodových hmot na bázi Ni-Al

Měření probíhalo na elektrodě kapsového typu. Tato elektroda byla složena z niklové mřížky a práškové aktivní hmoty bez použití pojiva o hmotnosti 0,035g. Jako elektrolyt byl použit 6M KOH, potenciálové okno bylo zvoleno v rozmezí 0-0,42V, Platinová protielektroda, kalomelová referenční elektroda (SCE). Prvních 100 cyklů proběhlo jednu hodinu po vložení vzorku do elektrolytu měřicí rychlostí 0,0005V/s (27min/scan).

Tato směs vykazuje dvojnásobnou stabilitu oproti čisté alfa modifikaci, která degraduje během prvních 15-20 cyklů, z grafu (graf.6) lze vidět výrazné snížení vybíjecí kapacity a pokles účinnosti na 30%. Pro pracuje tedy nepoužitelná. Během cyklování hmota změnila barvu ze světle zelené na tmavě hnědou, která je důkazem o přítomnosti trojmocných a vícemocných sloučenin niklu.

Pozice píku:

10scan:	red: 0,210V
	Ox: 0,324V
100scan:	red: 0,243V
	Ox: 0,365V



Graf 6: Cyklická voltametrie NiAl 6:1 cykly 10-100

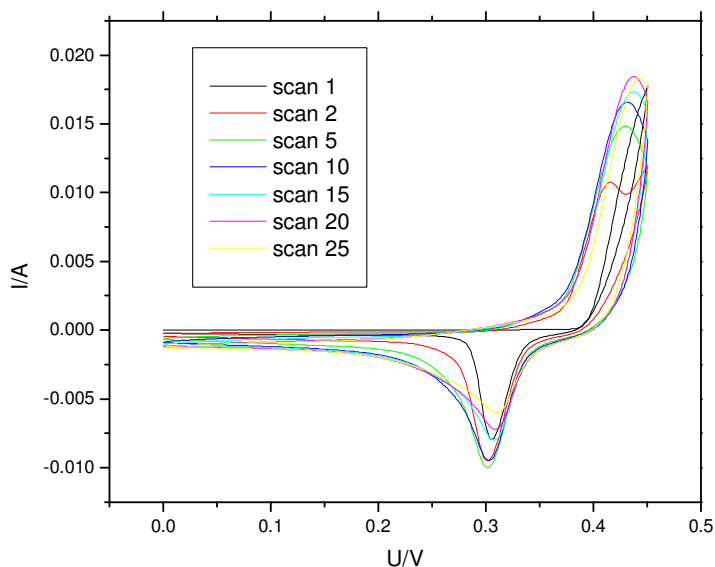
### 3.2.3 Měření elektrody na bázi tříprvkové sloučeniny Ni-Ca-Al

Prášková hmota byla zalisována do uzavřené Ni sítě bez pojiva,  $m=0,021\text{g}$ . Měření probíhalo v 6 M KOH, jako referenční elektroda byla použita kalamelová elektroda, jako protielektroda byla použita Platinová. Nastavení cyklické voltametrie: potenciálové okno 0-0,45V, Scan Rate 0,1mV/s.

Přidáním vápníku do struktury Ni-Al se stabilita zvýší jen nepatrně a hmota během 20 cyklů degraduje, stojí zde však za pozornost výrazné zvýšení nabíjecího i vybíjecího potenciálu (viz graf č. 7), tedy zvýšení výkonu tohoto elektrochemického systému. Během měření hmota změnila barvu ze světle zelené na tmavě hnědou, tedy zde dochází k podobným nevratným procesům jako u hmoty Ni-Al.

Pozice píku:

2scan:	red: 0,303V
	Ox: 0,416V
25scan:	red: 0,312V
	Ox: 0,442V



Graf 7: Cyklické voltametrie Ni-Ca-Al pro scany 1 – 25

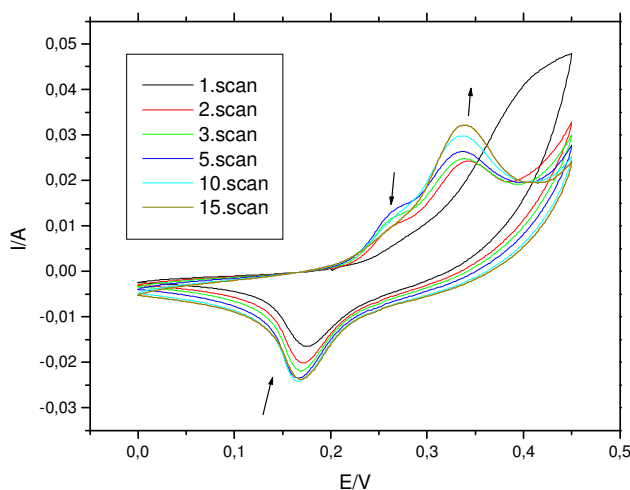
### 3.2.4 Měření elektrody na bázi dvouprvkové sloučeniny Ni-Mn

Látka byla v elektrodě zalisována do kapsové niklové mřížky bez použití pojiva. Aktivní hmota Ni-Mn (Hydroxid bez grafitace) byla v hmotnostním poměru 9:1, potenciálové okno měření bylo 0-0,45V. Jako protielektroda byla použita platina, kalomelová elektroda (SCE) byla referenční elektrodou. Elektrolyt byl použit 6M KOH. Všechny vzorky byly proměřeny stejným scan ratem 0,0005V/s, tedy na nabíjení připadá 15minut, stejně tak na vybíjení.

Měření probíhalo při různém stupni hydratace, vzorek byl měřen ihned po vložení do elektrolytu, proběhlo 15 cyklů. Během měření byly na počátku jasně patrné dva nabíjecí píky, první nižší odpovídá dle dostupných informací alfa formě. během 10 cyklů dochází k jeho vymizení (graf č. 8) a hmota nadále vykazuje pouze nabíjení beta píku. Vybíjecí křivka téměř zcela odpovídá beta formě, se sníženým vybíjecím napětím vlivem příměsi manganu.

Pozice píku:

2scan: red: 0,173V  
Ox: 0,275V  
Oxbeta:0,342V  
25scan: red: 0,172V  
Ox: 0,339V



Graf 8: Cyklické voltametrie Ni-Mn pro scany 1 – 15



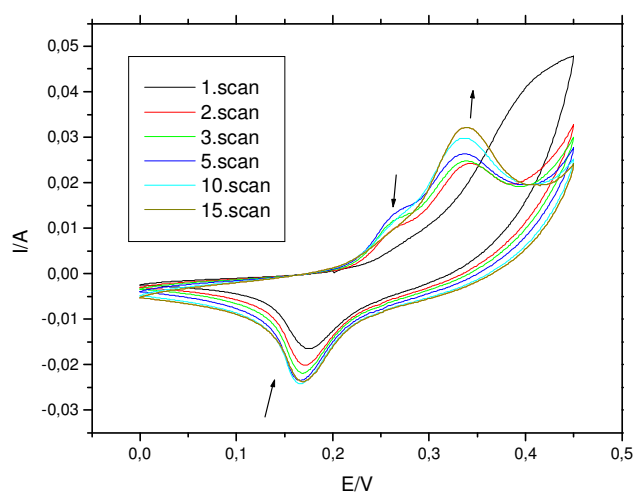
### 3.3 Vliv doby hydratace Ni-Mn elektrody

Dalším měřením jsme zkoumali charakteristiky různě dlouho hydratovaných vzorků Ni-Mn. Elektrody jsou vytvořeny stejným způsobem jako v předchozím typu měření. Hmotnostní poměr Ni-Mn 9:1, hmotnost 200mg, zalisováno v niklové kapsové síťce.



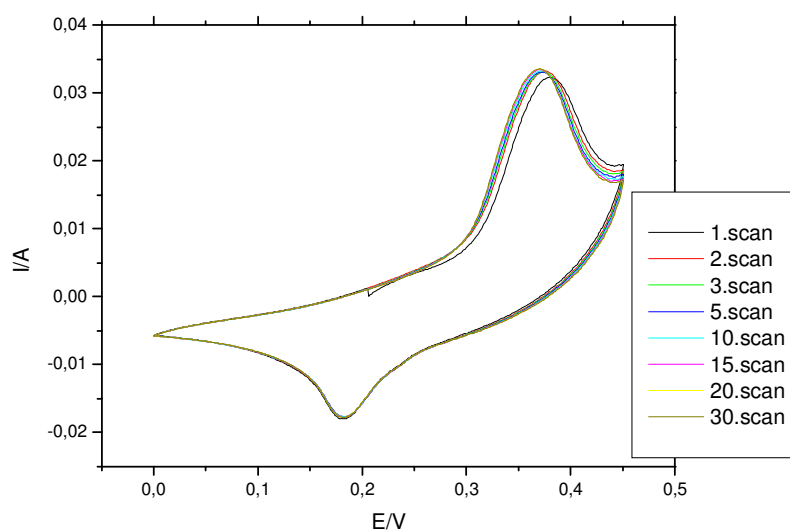
Obr 8: Ni-Mn elektroda

**Graf bez hydratace:**



Graf 9: Cyklické voltametrie Ni-Mn pro scany 1 – 15

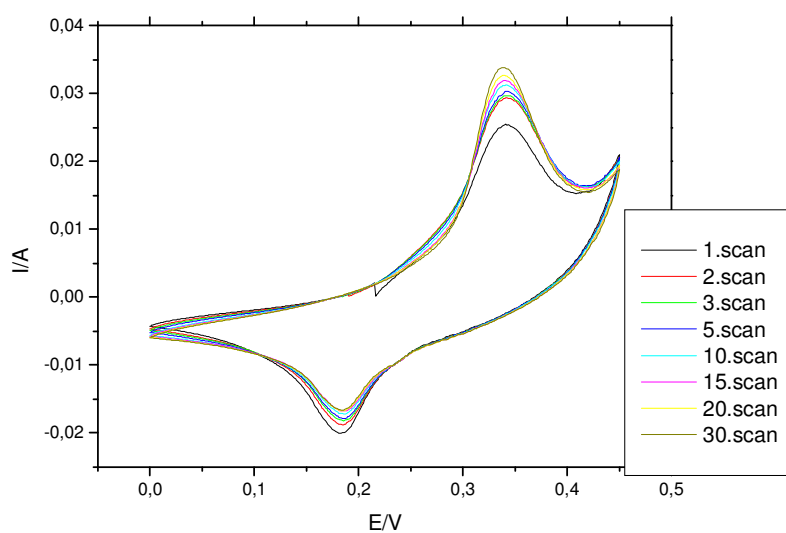
### Graf s jednodenní hydratací:



*Graf 10: Cyklická voltametrie po jednodenní hydrataci*

Graf jednodenní hydratace zachycuje již naformovaný článek po proběhnutí prvních 30 cyklů. Tedy jsou zobrazeny cykly 31 až 60.

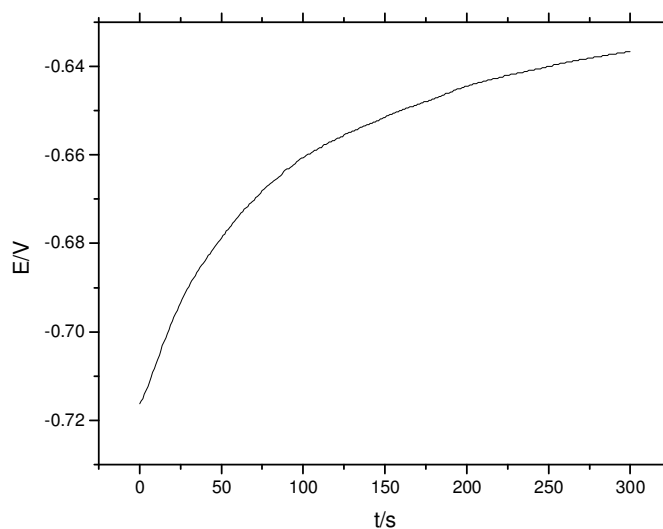
### Graf sedmidenní hydratace:



*Graf 11: Cyklická voltametrie po 7denní hydrataci*

### 3.4 Elektrodepozice

Pro porovnání s dodanými vzorky bylo na několik niklových elektrod nanášeno tenké množství hydroxidu nikelnatého pomocí elektrodepozice. Jedná se o povrchovou oxidaci elektrody a následný přechod na hydroxid. Vznikla tak směs alfa a beta modifikace. Samotný proces nanášení byl nastaven na dobu 300s a proud 1mA. Alfa forma rychle během několika cyklů přešla na beta formu. Z polohy extrémů tak lze rozpoznat, že alfa forma má asi o 35mV nižší potenciál a k přechodu dochází dříve v redukční (vybíjecí) části scanu než v oxidační (nabíjecí). Na grafu č. 13 je vidět vzorek  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  nanášen na niklovém plechu, který cyklováním přejde během 10 cyklů na beta formu. Z měření lze usuzovat, že v koncentrovaném alkalickém roztoku se čistá alfa modifikace bez příměsí přemění na beta modifikaci během méně než 10 cyklů.



*Graf 12: Průběh napětí během nanášení hydroxidové vrstvy na niklový plech*

Graf elektrodepozice zobrazuje průběh napětí při procesu nanášení hydroxidu na niklový plech. Pro všechny zkoumané látky jsem pro srovnání použil stejné parametry a výsledná křivka u různých látek se vcelku nelišila.

### 3.4.1 Měření vlastností hydroxidu niklu $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

Nejprve byl nanášen samotný hydroxid niklu, pro zjištění vlastností a porovnání s ostatními vzorky. Elektrodepozice probíhala na niklovém plechu v 0,1 molárním  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  po dobu 300s proudem 1mA. Došlo k vyloučení málo viditelné vrstvy  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Poté byla elektroda opláchnuta destilovanou vodou a přemístěna do cely s KOH, zde byla cyklována cyklickou voltametří, potenciálové okno mělo rozsah od 0 do 0,45V, byla použita platinová protielektroda, kalomelová referenční elektroda (SCE).

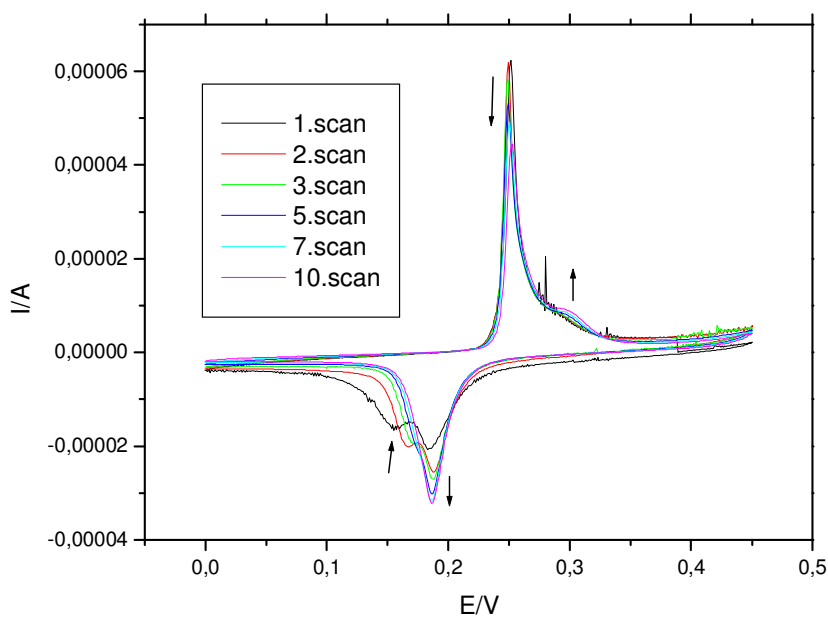
Pozice píku:

Beta: red: 0,187V

Ox: 0,302V

Alfa: red: 0,169V

Ox: 0,248V



Graf 13: Cyklická voltametrie pro elektrodepozici  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

Z naměřených hodnot je jasně patrný rozdíl alfa a beta modifikace, postupně se snižující podíl alfa modifikace a zvyšující se podíl beta modifikace jak se předpokládá dle dosud zjištěných informací. Během cyklování se vrstva zabarvovala z průhledné lehce zelené barvy do tmavě hnědé až černé. Při vybíjení se odbarvovala zpět, avšak nikdy se neodbarvila do prvotního stavu. Každý proběhnutý cyklus zanechal na elektrodě trvalou vrstvu oxidu.

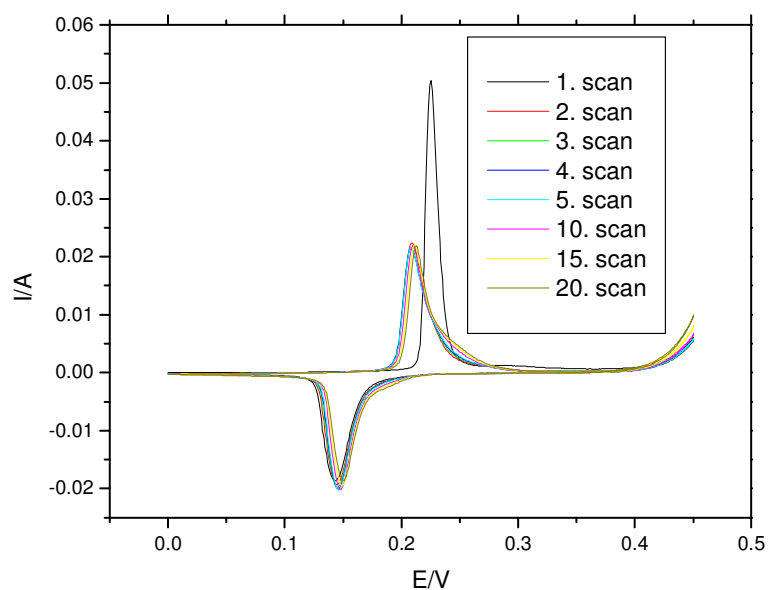


*Obr 9: Nanesená vrstva oxidu niklu na Ni elektrodě*

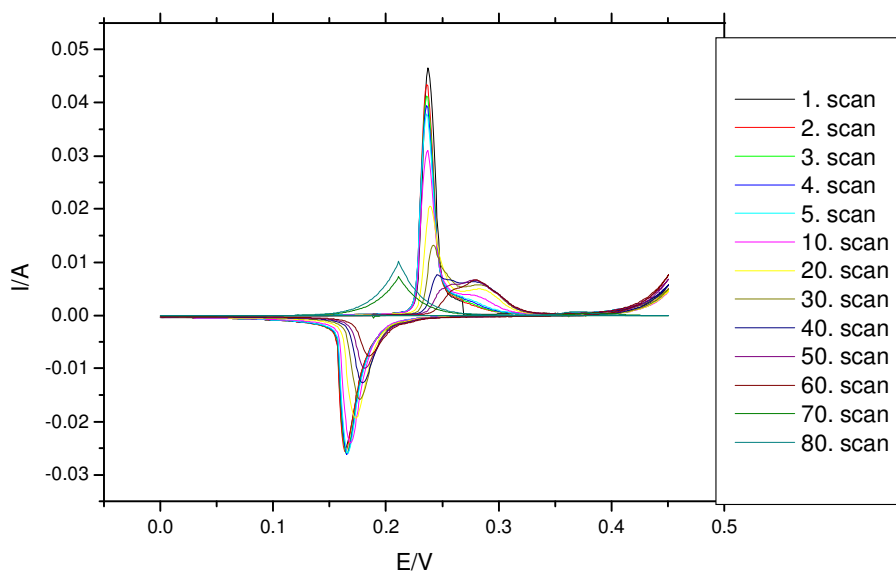
Nanášenou vrstvu ovlivňovalo několik faktorů. Mezi nejdůležitější jistě patří smáčivost a čistota plechu. Proto při každém měření bylo nutné niklový plech řádně očistit. Také jsme vyzkoušeli dva různé niklové plechy a oba se vzájemně pro stejné měření odlišovaly. Zřejmě zde byly znát různé výrobní postupy a jiné povrchové úpravy nanesené během výroby.

### 3.4.2 Měření různých poměrů hydroxidů niklu a kobaltu

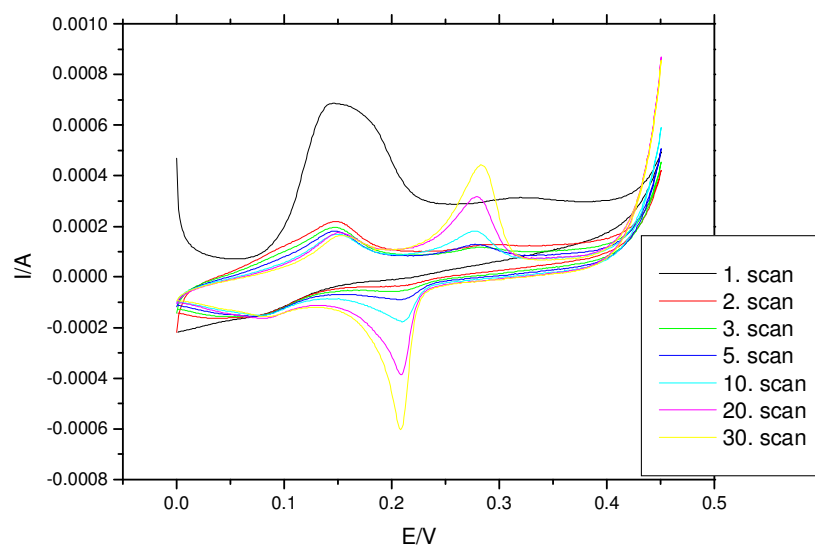
Měřením jsem prozkoumal vlastnosti nanesených vrstev na niklovém plechu. Danou vrstvu s různým poměrem jsem vždy nanášel elektrodepozicí po dobu 300s a proudem -1 mA z 0,05 molárního roztoku dusičnanů niklu a kobaltu.



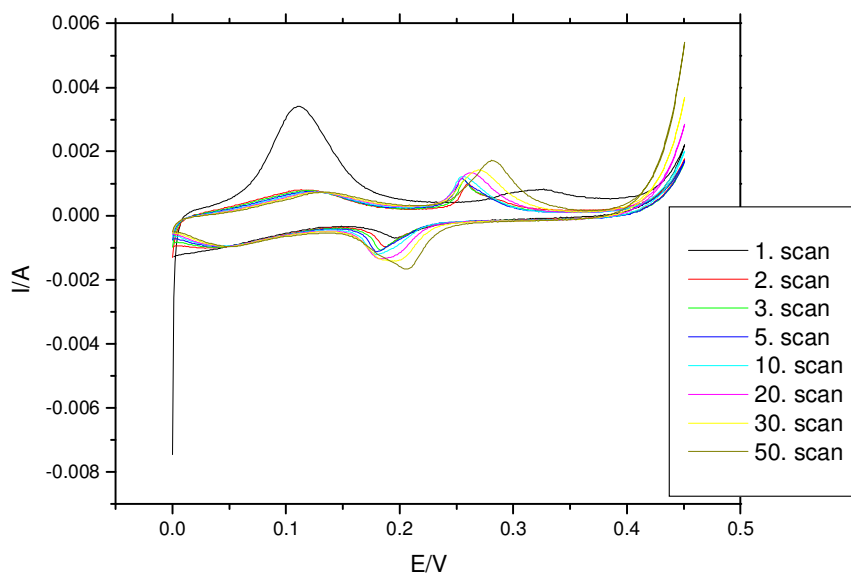
*Graf 14: Cyklické voltametrie NiCo v poměru 19:1*



*Graf 15: Cyklické voltametrie Ni - Co v poměru 9:1*



*Graf 16: Cyklické voltametrie Ni - Co v poměru 7:3*



*Graf 17: Cyklické voltametrie Ni - Co v poměru 6:4*

Při porovnání všech vzorků s nedeponovanou vrstvou o různých poměrech vyšlo, že nejstabilnější je NiCo v poměru 9:1. Během měření jsem vyzkoušel různé typy plechů což značně změnilo výsledky i u stejného deponitního roztoku. Nadeponovanou vrstvou dosti ovlivňuje smáčivost plechu a špíny a nečistoty na povrchu. Během výroby

se do plechu jistě zanesou i oleje a stopy jiných kovů. Zkoušeli jsme tyto parazitní jevy odstranit žíháním a umýváním v etylalkoholu, ale nejefektivnější se zdálo namáčení v KOH a potom následné leptání v peroxidu vodíku. Na takto upravený povrch plechů se již deponovaná vrstva nanášela rovnoměrně a zbarvení bylo výraznější, než u stejné situace bez povrchové úpravy. Barva nanesené vrstvy byla dříve světle hnědá, kdežto po úpravě se povrch zbarvil dočerna. Vzhledem k časovému vytížení autolabu jsem neměl možnost prozkoumat vícenásobně stejné koncentrace pro lepší přesnost. Na grafech 16 a 17 jsou tedy zachyceny voltamogramy s povrchovými vadami plechů, které jak je vidět, měření dosti ovlivnily.

Nejvyšší stabilitu vykazuje první měřený vzorek (graf č. 14), ale maximální výkon vzorek s poměrem 9:1 (graf č. 15), který ale postupně degraduje. Při vyšších koncentracích kobaltu už docházelo k výraznému oddělování jednotlivých fází. Optimální množství kobaltu se tedy nachází v rozmezí poměrů 19:1 až 9:1 a podrobnější vlastnosti koncentrací v těchto rozmezích budou zkoumány v dalších pracích.



## 4. Zhodnocení naměřených výsledků

Při prvním úkolu se vybíjecí kapacita po cyklování ustálila na 170 mAh/g a nabíjecí kapacita je konstantní kolem 240 mAh/g. Účinnost článku se tedy ustálila na 70%.

U prověřování různých látek, která by potenciálně mohli nahradit kadmiové hmoty se kombinace Ni-Al jevila jako lepší varianta než Ni-Mn, ale stále tyto látky mají daleko horší vlastnosti než v první části formátovaný vícesložkový NiCo-G článek. Přidání vápníku do NiAl hmoty mělo za následek zvýšení nabíjecího a vybíjecího napětí a tím i výkonu.

Při zkoumání vlivu délky doby hydratace se jeví jako stabilnější delší doba. Ovšem při krátkodobé hydrataci se výrazněji projeví typické píky dané látky. V poslední části bakalářské práce jsem prozkoumal základní vlastnosti tenkých hydroxidových vrstev a principy nanášení elektrodopozicí a zjistil jsem, že je vysoké množství parazitních vlivů ovlivňujících samotnou elektrodopozici. Smáčivost plechu a organické zbytky při výrobě jsou hlavními činiteli. Po eliminaci těchto negativ jsem usoudil, že z měřených koncentrací hydroxidů niklu a kobaltu by vyšel nejlépe hmotnostní poměr Ni:Co mezi 19:1 až 9:1. Vzorek 9:1 vykazuje maximální výkon, ale během několika cyklů degraduje, vzorek 19:1 vykazoval nejvyšší stabilitu.

## 5. Závěr

Tato práce se zabývá základními poznatky o problematice alkalických hmot v sekundárních Ni–Cd článcích. V současné době je snaha nikl-kadmiové baterie nahradit ekologicky příznivějšími a svoji kapacitou převyšujícími lithium-iontovými, nebo Ni-MH bateriemi. Tato varianta mnohdy není možná, vzhledem ke specifickým vlastnostem těchto akumulátorů. Ni-Cd akumulátory jsou nenahraditelným zdrojem energie pro všechny přístroje určené do mrazu, na Sibiř a do vesmíru, protože nic jiného za tak nízkých teplot nefunguje.

Tato technologie je považována již za zastaralou a v současné době neprobíhá její výzkum v takové míře jako u ostatních technik. Tato kombinace niklu a kadmia je vynikající už z důvodu trvanlivosti a protože je to dobře zvládnutá a již v praxi prověřená technologie. I přesto, že kadmiové akumulátory mají mnoho odpůrců, patří stále k nejlevnějším a tedy i nadále budou patřit k nejpoužívanějším napájecím zdrojům.

Ze všech získaných výsledků se dá usoudit, že zkoumání vícesložkových hmot přinese vyšší úspěchy, než u kombinace dvou nebo tří prvků. Nicméně pro získání hlavních ovlivňujících parametrů jednotlivých prvků je nutné jednoduché kombinace zkoumat.

V dalších pracích by se dal zjistit nejlepší poměr niklu s kobaltem, tak aby účinnost článku byla co možná největší a zároveň, aby článek byl stabilní i po více vykonaných cyklech. Dalším směrem, kterým by se dalo ubírat je eliminace negativních vlivů při nanášení tenkých vrstev elektrodepozicí.

## Použitá literatura

- [1] [www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org), březen 2007  
[http://cs.wikipedia.org/wiki/Galvanick%C3%BD\\_%C4%8DI%C3%A1nek](http://cs.wikipedia.org/wiki/Galvanick%C3%BD_%C4%8DI%C3%A1nek)
- [2] [www.bateria.cz](http://www.bateria.cz), březen 2007  
<http://www.bateria.cz/stranky3/zabava--poucení/jak-to-funguje-/niklkadmiovy-akumulator-nicd.htm>
- [3] CENEK, M. a kolektiv, Akumulátory a baterie, STRO.M Praha 1996,
- [4] MAREK J., STEHLÍK L., Hermetické akumulátory v praxi, IN-EL Praha 2004, ISBN: 80-86230-34-1
- [5] KLOUDA P. Moderní analytické metody, Nakladatelství Pavel Klouda, Ostrava 2003, ISBN 80-86369-07-2
- [6] KOZUMPLÍK J., SEDLÁČEK J., Napájecí zdroje v telekomunikacích, NADAS Praha 1989
- [7] FALK, S.U., SALKIND, A.J. Alkaline storage batteries, John Wiley & sons New York 1969, ISBN 471-25362-6
- [8] INDIRA, L. , DIXIT, M., VISHNU KAMATH, P., Electrosynthesis of layered double hydroxides of nickel with trivalent cations, Journal of Power Sources 52 1994, 93-97

## Seznam obrázků a grafů

### *Obrázky:*

- Obrázek č. 1: Galvanický článek
- Obrázek č. 2: Leclanchéův článek
- Obrázek č. 3: Knoflíkové baterie
- Obrázek č. 4: Měřící cela pro tříelektrodové zapojení
- Obrázek č. 5: Válcový NiCd akumulátor
- Obrázek č. 6: Knoflíkový NiCd akumulátor
- Obrázek č. 7: Testovaný NiCo-G článek
- Obrázek č. 8: NiMn elektroda
- Obrázek č. 9: Nanesená vrstva na Ni elektrodě

### *Grafy:*

- Graf č. 1: Vybíjecí kapacita v závislosti na vykonaných cyklech
- Graf č. 2: Nabíjecí kapacita v závislosti na vykonaných cyklech
- Graf č. 3: Graf účinnosti v závislosti na vykonaných cyklech
- Graf č. 4: Průběhy napětí v závislosti na vykonaných cyklech
- Graf č. 5: Cyklické voltametrie pro beta modifikaci  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$
- Graf č. 6: Cyklické voltametrie NiAl 6:1 cykly 10-100
- Graf č. 7: Cyklické voltametrie NiCaAl pro scany 1 – 25
- Graf č. 8: Cyklické voltametrie NiMn pro scany 1 – 15
- Graf č. 9: Cyklické voltametrie bez hydratace
- Graf č. 10: Cyklické voltametrie s jednodenní hydratací
- Graf č. 11: Cyklické voltametrie se sedmidenní hydratací
- Graf č. 12: Průběh napětí během nanášení hydroxidové vrstvy na niklový plech
- Graf č. 13: Cyklické voltametrie elektrodopozice na niklovém plechu
- Graf č. 14: Cyklické voltametrie elektrodopozice Ni-Co v poměru 19:1
- Graf č. 15: Cyklické voltametrie elektrodopozice Ni-Co v poměru 9:1
- Graf č. 16: Cyklické voltametrie elektrodopozice Ni-Co v poměru 7:3
- Graf č. 17: Cyklické voltametrie elektrodopozice Ni-Co v poměru 6:4